

УДК 544.77 : 549.057 + 549.5

О.М. Лавриненко, О.Ю. Павленко

ВПЛИВ СЕРЕДНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ФОРМУВАННЯ ДИСПЕРСНИХ ФЕРУМ-ОКСИГЕНВІСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ФАЗ МЕТОДОМ РОТАЦІЙНО-КОРОЗІЙНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ

The purpose of this work was to investigate the process of the disperse iron-oxygen mineral phase formation by applying the rotation-corrosion dispergation method when the middle magnetic field affected the system. The rotation-corrosion dispergation method is based on the principle of iron (steel) electrode corrosion when its surface contacts either with air or dispersion medium. The constant magnetic field was influencing the system during the process of the phase formation. The magnetic field intensity was 0,6–1,9 kOe and remanent magnetic induction was 0,7–1,3 T. As the dispersion medium distilled water, CoCl_2 and ZnCl_2 solutions were chosen. We used X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy as the main methods of the investigation. The iron spinel ferrite particles formed on the steel surface have a spherical form; their development takes place according to the contact-recrystallization mechanism. The magnetic interaction between particles increased when magnetic field influenced the system. Under such conditions the ferromagnetic particles formed big aggregates and they did not separate from the electrode surface. The paramagnetic lepidocrocite particles were formed in near electrode film according to solution-reprecipitation mechanism and weak crystallized ferrihydrite, Fe(II)-Fe(III) LDH and goethite particles coagulated and precipitated in the form of a fluffy sediment. It was found that the imposition of the middle magnetic field leads to the formation of monomineral disperse phases of iron oxyhydroxides, iron oxides and iron spinel ferrites. The obtained iron-oxygen particles can be used for creating different organosols that are suitable for biomedical investigation.

Keywords: disperse iron-oxygen mineral phases, the rotation-corrosion dispergation method, iron spinel ferrite, localization of the phase formation process.

Вступ

На сьогодні нагальна потреба у виготовленні функціональних матеріалів технічного та медико-біологічного призначення призвела до стрімкого розвитку технологій створення нанота мікророзмірної сировини, серед якої особливе місце посідають ферум-оксигенвісні сполуки [1]. В численних оглядових працях [2, 3] не тільки надано характеристику й викладено переваги та недоліки так званих традиційних методів синтезу ферумовмісних частинок, а й наведено рекомендації з практичного впровадження кожного з них. Сьогодні розповсюдженими методами отримання дисперсних ферум-оксигенвісних мінеральних фаз є сумісне осадження солей металів у слаболужному середовищі [4], золь-гель синтез [5], метод мікроемulsій [6] і багато інших. Відомо, що частинки будь-якої мінеральної фази, синтезовані тим або іншим методом, мають різні фізико-хімічні, колоїдно-хімічні та мінералогічні властивості, тому вибір методу їх формування зумовлюється подальшим практичним використанням отриманих дисперсій. Так, для технічного впровадження ферумовмісних частинок їх визначальними характеристиками є оптичні, електричні та магнітні [1], що зазвичай забезпечується методами високотемпературного синтезу. Для медико-біо-

логічного призначення на перший план виходить сумісність ферум-оксигенвісних дисперсій з біологічними об'єктами та системами [7]. Частинки з такими характеристиками, як правило, отримують низькотемпературним синтезом, який проводять у водному або органічному дисперсійному середовищі.

Водночас, зацікавленість фахівців у наданні частинкам окремих мінеральних фаз визначених фізико-хімічних властивостей призводить до появи нових методів їх отримання. Зокрема, дослідження процесів фазоутворення у відкритих системах на основі заліза (сталі) та вуглецю [8], яке проводилось в Інституті біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України понад 20 років, призвело до оформлення альтернативного методу ротаційно-корозійного диспергування [9], призначеного для цілеспрямованого формування дисперсних ферум-оксигенвісних мінеральних фаз різних кристалографічних модифікацій. У його основу покладено принцип корозії залізного (сталевого) електрода з переважно кисневою деполяризацією, яка проходить за умов змінного контакту поверхні сталі з водним дисперсійним середовищем і киснем повітря. Застосування цього методу дає змогу отримувати мікро- та нанорозмірні частинки оксигідроксидів феруму (гетиту та лепідокрокіту), його оксидів (магнетиту, магеміту), феритів важких металів (цинку, ніколу, купруму, ко-

бальту тощо), а також оболонкових композитів типу *core&shell*, які складаються з феримагнітного ядра й оболонки із благородних металів.

Для практичного використання продуктів ротаційно-корозійного диспергування в медико-біологічних дослідженнях гостро постає питання гомогенності частинок. Нами було проведено адаптацію традиційних методів розділення дисперсних мінералів (сепарацію у висхідному потоці води, магнітну сепарацію, флотацію та хімічне вилуговування) для мікророзмірних частинок оксидів і оксигідроксидів феруму, отриманих у системах на основі заліза та сталей [10]. В той же час, завдання не було вирішене до кінця внаслідок наявності у складі дисперсних осадів гетерогенних агрегатів оксидів і оксигідроксидів феруму, які не руйнувалися в процесі розділення, та схожості фізико-хімічних властивостей складних оксидів (магнетиту і феритів важких металів) або оксигідроксидів феруму (лепідокрокіту γ -FeOОН, гетиту α -FeOОН, акаганейту β -FeOОН, фероксигіту δ -FeOОН). Перелічені факти істотно ускладнювали процес розділення мінеральних сумішей. Тому для отримання однорідного дисперсного матеріалу при проведенні ротаційно-корозійного диспергування нами визнано доцільним введення в систему додаткового чинника – магнітного поля.

Постановка задачі

Метою роботи є визначення впливу середнього магнітного поля на формування частинок ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування.

Об'єкти та методи дослідження

Процес формування частинок ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування проводили в умовах вільного надходження кисню повітря до поверхні електрода. Лабораторний пристрій, використаний в експерименті, складається з дискового електрода, закріпленого на осі, яка обертається за допомогою двигуна з редуктором із швидкістю 2 об⁻¹. Диск розміщено таким чином, що при обертанні 3/5 його площі контактують із повітрям, а 2/5 – із розчином, налитим у кювету.

Для визначення впливу магнітних сил на процес формування дисперсних ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз описаний вище пристрій було оздоблено двома литими термостабільними магнітами у формі тороїдів (кілець),

виготовленими із залізо-алюміній-нікол-мідь-кобальтового сплаву, які забезпечували в зоні реакції однорідне постійне магнітне поле. Таким чином, протягом усього процесу формування частинок на систему діяло постійне середнє (0,05–4 Тл) магнітне поле, напруженість (H) якого становила 0,6–1,9 кЕ, а залишкова магнітна індукція (B_r) дорівнювала 0,7–1,3 Тл.

Матеріал електрода – сталь 3 (Ст-3), яка належить до залізовуглецевих сплавів і містить у своєму складі, крім феруму, домішки, %: С – 0,14–0,22; Si – 0,05–0,15; Mn – 0,4–0,65; Cr – 0,3; Ni – 0,3; P – 0,04; S – 0,05; N – 0,01 [11].

Для забезпечення відтворюваності результатів перед проведенням кожного експерименту поверхню електрода обробляли спочатку механічним, а потім хімічним шляхом. Залишки окисненого шару видаляли за допомогою залізної щітки та наждачного паперу, а поверхню електрода активували 10 %-м розчином H₂SO₄. Електрод промивали спочатку лужним розчином для нейтралізації залишків кислоти, а далі багаторазово дистильованою водою та висушували фільтрувальним папером.

Дисперсійним середовищем було вибрано дистильовану воду та розчини хлоридів цинку та кобальту з концентрацією двовалентних металів 100 мг/дм³. Процес формування частинок проводили у нейтральному середовищі за значення рН 6,5.

Частинки мінеральних фаз формували до переходу системи в стаціонарний стан (три доби), під чим розуміється досягнення нею рівноваги, при якій маса дисперсної фази на поверхні електрода та в плівці його приповерхневого шару (ППШ), хімічний склад і значення рН дисперсійного середовища залишаються сталими. Для визначення стійкості отриманих дисперсних фаз за окисних умов експеримент продовжували до восьми діб.

Головними методами дослідження вибрано рентгенофазовий аналіз (РФА) та просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ).

Дослідження фазового складу ферум-оксигенвмісних сполук виконували методом РФА за стандартними методиками [12]. Електронні мікрофотографії отримували на електронному мікроскопі ПЕМ-У фірми "Selmi" у просвічувальному режимі. Частинки суспензії наносили на мідні сітки, вкриті плівкою колодію, за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2ТМ, перевага якої полягає в одночасній дії

магнітного поля й ультразвуку, що забезпечує формування моношару феримагнітних частинок на плівці-основі. Зразки висушували у вакуумі, щоб запобігти їх окисненню. Репліки отримували напилюванням на зразок шару вуглецю. СЕМ-зображення поверхні сталі й утворених на ній ферум-окисненнісних частинок отримували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6700F (київське представництво компанії "Tokyo Boeki technology Ltd.").

Як додатковий метод було використано рентгенфлуоресцентну спектроскопію (РФС), яку виконували на автоматичному спектрометрі ElvaX із випромінюванням титанового анода. Означений метод, разом із хіміко-аналітичними дослідженнями, застосовували для встановлення масового співвідношення (%) феруму до кобальту та цинку у складі феришпінелей.

Результати та їх обговорення. Вплив магнітних сил на фазовий склад ферум-окисненнісних сполук, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування

Порівняння фазового складу ферум-окисненнісних мінеральних фаз, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування в магнітному полі та без нього проводили на підставі даних РФА, РФС та ПЕМ. На рис. 1 наведено рентгенограми зразків ферум-окисненнісних мінеральних фаз, отриманих на поверхні сталевго електрода та у плівці його приповерхневого шару без дії магнітних сил (серія I). Згідно з отриманими даними, на поверхні сталі проходить утворення частинок феришпінелей: фериту феруму (II)-магнетиту FeFe_2O_4 (рис. 1, а), фериту кобальту (II) (рис. 1, в) та фериту цинку (II) (рис. 1, з). За даними РФС та хімічного аналізу, склад феришпінелей (феритів цинку та

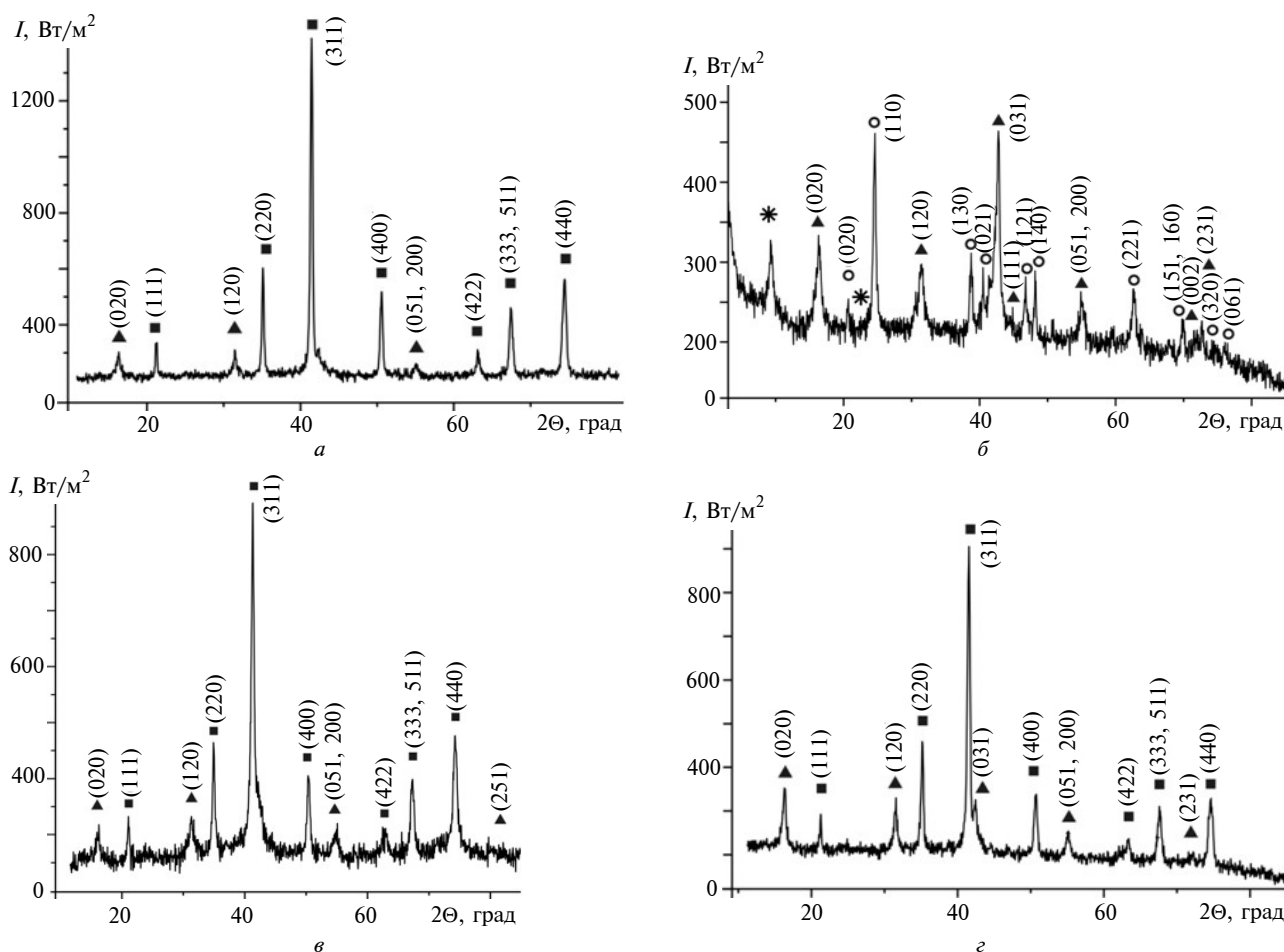


Рис. 1. Рентгенограми ферум-окисненнісних мінеральних фаз, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування без надання магнітного поля (серія I) при контакті системи з дистильованою водою (поверхневий шар) (а), дистильованою водою (плівка приповерхневого шару) (б), розчином хлориду кобальту (поверхневий шар) (в), розчином хлориду цинку (поверхневий шар) (з); ▲ – лепідокрокіт; ■ – феришпінель; ○ – гетит; * – Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди

кобальту) не відповідає стехіометричному, тому отримані структури слід відносити до ферум (II)-цинкової $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ та ферум (II)-кобальтової $(\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ феришпінелей. Масовий розподіл Zn : Fe у зразку $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ становить 2,9 : 97,1 %, а Co : Fe у зразку $(\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відповідно, 5,43 : 95,57 %. Розрахунок розміру первинних частинок (кристалітів) феришпінелей за даними РФА проводили за рівнянням Дебая—Шеррера по площині (311). Згідно з проведеними розрахунками, середній розмір кристалітів FeFe_2O_4 становить ~ 20 нм, $(\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ~ 16 нм, а $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ~ 17 нм. Наявність на рентгенограмах слабких рефлексів лепідокрокіту (020), (120), (051), (200) свідчить про початок окиснення феруму (II) у кристалічній решітці феришпінелей при їх контакті з киснем повітря після видалення зразків із системи.

У плівці приповерхневого шару визначено наявність двох фаз оксигідроксидів феруму: гетиту і лепідокрокіту та Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) або Green Rust (див. рис. 1, б).

За даними електронно-мікроскопічних досліджень форма частинок (агрегатів) магнетиту — сферична, а лепідокрокіту — голкоподібна (рис. 2, а, б). На рис. 2, в наведено агрегати феригідриту сферичної форми та платівки Fe(II)-Fe(III) ШПГ, які утворюються в плівці приповерхневого шару сталевго електрода.

При проведенні процесу формування частинок методом ротаційно-корозійного диспергування у магнітному полі напруженістю < 2 кЕ (серія 2) фазовий склад мінеральних осадів, отриманих на поверхні сталевго електрода (ПШ), практично не відрізняється від складу поверхневих структур, які сформувалися без дії магнітних сил. На рис. 3, а–в показано криві РФА-зразків, які утворилися на поверхні сталі при її контакті з дистильованою водою (рис. 3, а) і розчинами хлориду кобальту (рис. 3, б) та хлориду цинку (рис. 3, в). На рентгенограмах ідентифікуються мінеральні фази феришпінелей та лепідокрокіту. Інтенсивність рефлексів останнього вища порівняно зі зразками, які було отримано без надання магнітного поля (серія 1). Масовий розподіл Zn : Fe у зразку $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ становить 8,1 : 91,9 %, а масовий розподіл Co : Fe у зразку $(\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ — 3,7 : 96,3 %.

Розрахунок розміру кристалітів феришпінелей за рівнянням Дебая—Шеррера показав, що первинні частинки магнетиту мають середній розмір ~ 23 нм, ферум (II)-цинкової феришпінелі ~ 18 нм, а ферум (II)-кобальтової феришпінелі $\sim 16,5$ нм.

Водночас, фазовий склад сполук, утворених у плівці приповерхневого шару під дією магнітного поля суттєво відрізняється від складу сполук ППШ у серії 1: він представлений частинками й агрегатами добре окристалізованого лепідокрокіту з незначною домішкою гети-

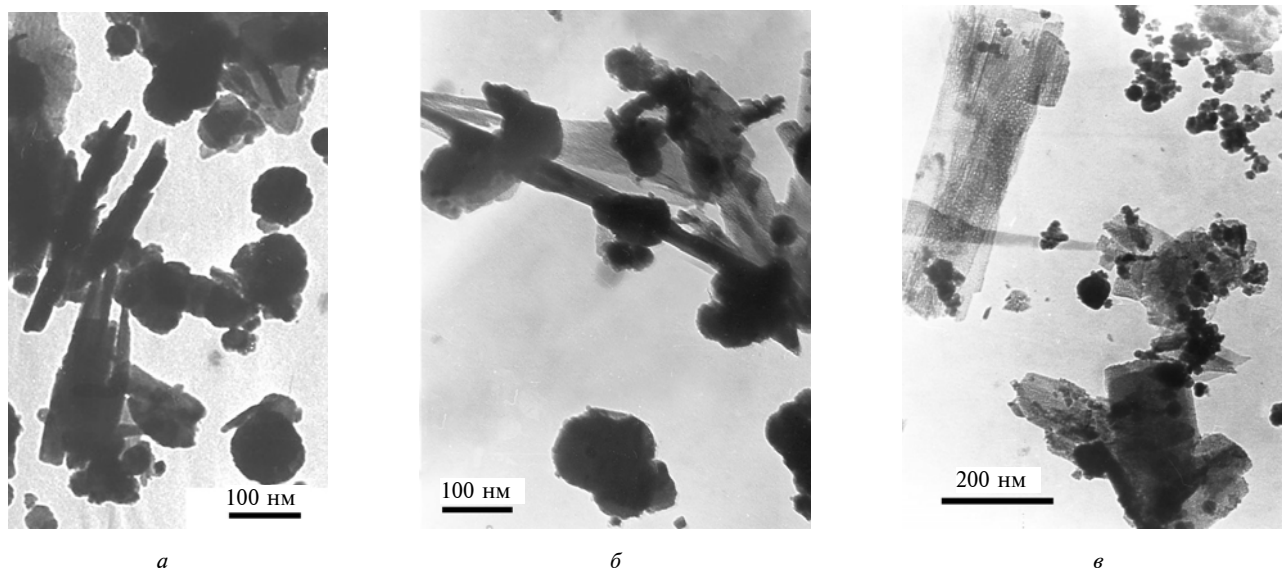


Рис. 2. Частинок й агрегати ферум-окисневмісних мінеральних фаз, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування без впливу магнітного поля: а, б — магнетит (сферичний) та лепідокрокіт (голчастий), в — феригідрит (сферичний) та Fe(II)-Fe(III) ШПГ (платинчаті)

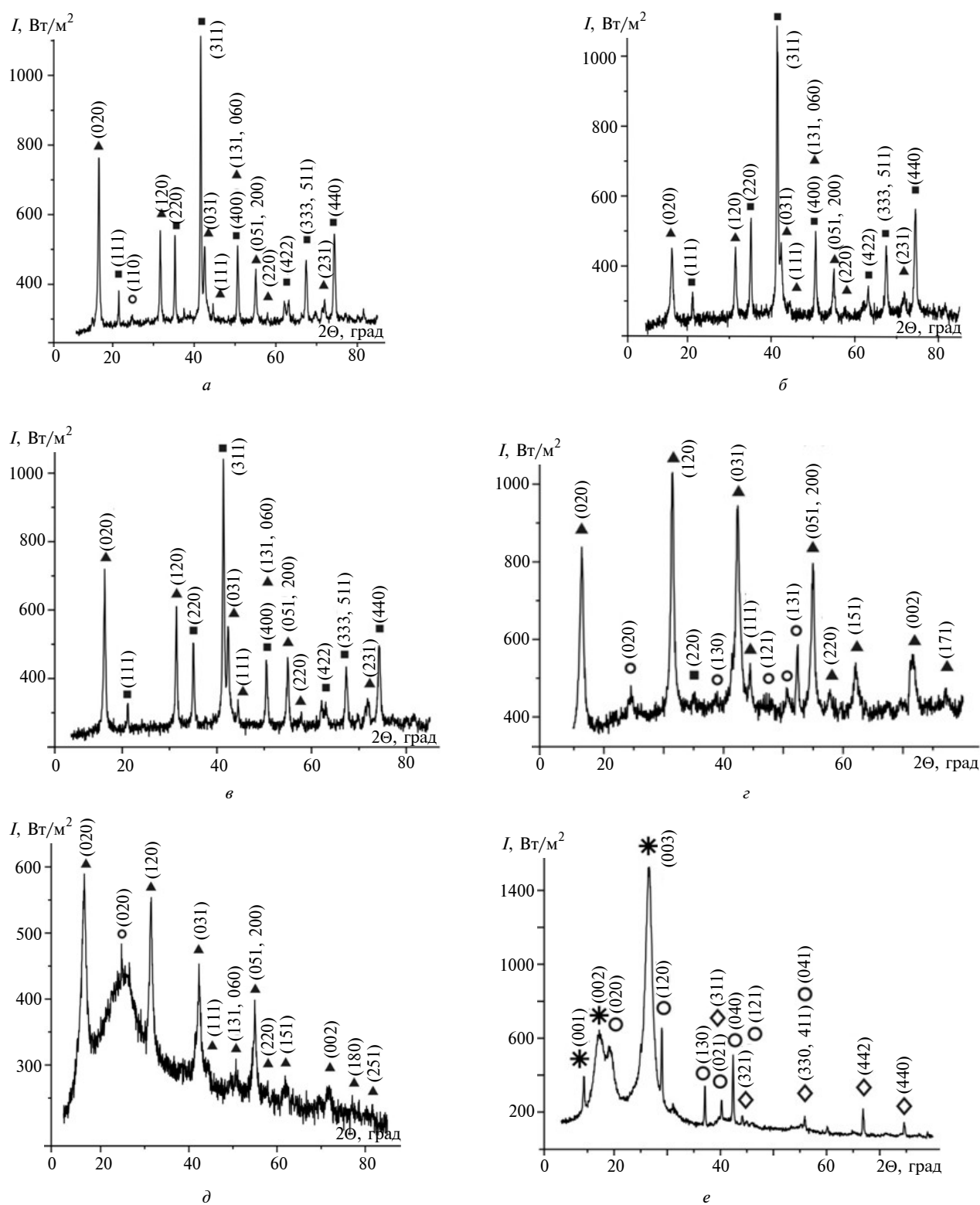


Рис. 3. Рентгенограми ферум-окисневмісних мінеральних фаз, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування під дією магнітного поля (серія 2) при контакті системи з дистильованою водою (поверхневий шар) (а), розчином хлориду кобальту (ПШ) (б), розчином хлориду цинку (ПШ) (в), дистильованою водою (ППШ) (г), розчином хлориду цинку (ППШ) (д), дистильованою водою (осад в кюветі) (е); \blacktriangle – лепідокрокіт; \blacksquare – ферришпінель; \circ – гетит; $*$ – Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди.; \diamond – ферригідрит

ту, розмір частинок останнього ~ 8 нм (див. рис. 3, *з*). При контакті сталі з цинковмісним дисперсійним середовищем у ППШ теж утворюється лепідокрокіт з домішкою гетиту, розмір якого не перебільшує 2 нм (див. рис. 3, *д*). Розмір первинних частинок лепідокрокіту залежить від умов утворення та варіює у діапазоні від 9 до 21 нм.

При формуванні ферум-окисигенвмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування під впливом магнітних сил у дисперсійному середовищі утворюється пухкий ферум-окисигенвмісний осад, який коагулює та осаджується на дні кювети. Згідно з даними РФА він представлений сумішшю окиснених ШПГ феруму (II) і феруму (III), феригідриту та гетиту (див. рис. 3, *е*). Утворення осаду при проведенні ротаційно-корозійного диспергування без надання магнітного поля не спостерігалось. Водночас, як було показано в наших попередніх дослідженнях [11, 12], у ході ротаційно-корозійного диспергування у дисперсійному середовищі накопичуються нанорозмірні частинки ферум-окисигенвмісних сполук, які утворюють іонно-стабілізовані слабokonцентровані золи. Під дією магнітного поля в складі золю залишаються лише нанорозмірні частинки, магнітні властивості яких незначні, наприклад, феригідрит.

На рис. 4 наведено ПЕМ-зображення частинок та агрегатів ферум-окисигенвмісних мінеральних фаз, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування під дією середнього

магнітного поля. На рис. 4, *а* показано частинки й агрегати магнетиту, які сформувалися на поверхні сталевго електрода. На рис. 4, *б* наведено зображення частинок золю: сферичні частинки феригідриту та пластівки Fe(II)-Fe(III) ШПГ. Зображення суміші слабо окристалізованих ферум-окисигенвмісних сполук, осаджених на дні кювети, подано на рис. 4, *в*.

Узагальнюючи дані експериментального дослідження, варто зазначити, що під впливом середнього магнітного поля в процесі ротаційно-корозійного диспергування проходить самовільна сепарація мінеральних частинок за фазовим складом та магнітними властивостями, що дуже важливо для практичного використання отриманого дисперсного матеріалу. Зокрема, на поверхні сталі утворюється шар дисперсних феришпінелей (феромагнітна фаза), які легко видаляються з неї після висушування електрода в атмосфері аргону. Плівка приповерхневого шару складається із парамагнітної фази добре окристалізованого лепідокрокіту, а в осад переходять немагнітні або слабoмагнітні фази феригідриту, гетиту та Fe(II)-Fe(III) ШПГ. На нашу думку, причина такої диференціації ферум-окисигенвмісних сполук у ході ротаційно-корозійного диспергування криється у зв'язку колоїдно-хімічного механізму формування частинок з локалізацією процесу фазоутворення та в магнітних властивостях окремих мінеральних фаз.

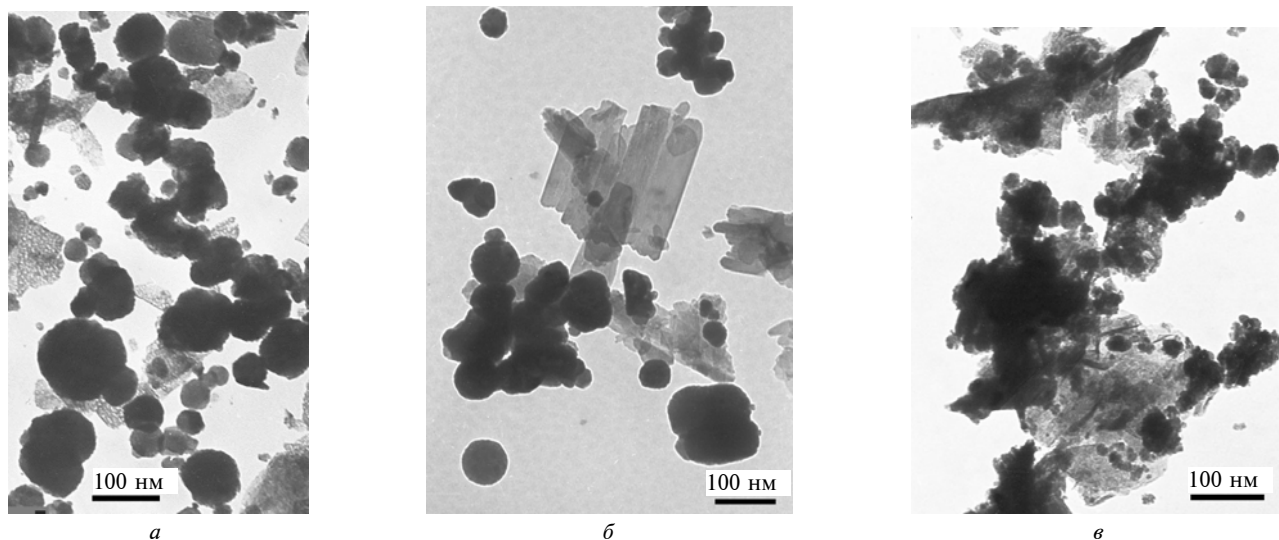


Рис. 4. Частинки й агрегати ферум-окисигенвмісних мінеральних фаз, утворених методом ротаційно-корозійного диспергування під впливом середнього магнітного поля: *а* – магнетит (сферичний); *б* – феригідрит (сферичний) та Fe(II)-Fe(III) ШПГ (пластинчаті); *в* – слабо окристалізовані ферум-окисигенвмісні сполуки з осаду

Колоїдно-хімічний механізм формування дисперсних ферум-окисневмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування під дією магнітних сил

Дослідження процесу формування ферум-окисневмісних мінеральних фаз у системах на основі заліза та вуглецю показало, що він тісно пов'язаний із умовами надходження окисника в зону реакції. Саме специфіка окисних умов, характерних для системи $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$, дала нам змогу виділити три локальні області (зони) формування фаз — поверхню сталі, плівку її приповерхневого шару та дисперсійне середовище [13].

При реалізації колоїдно-хімічного механізму формування мінеральних фаз на поверхні сталі утворюються своєрідні міцели, до складу яких входять аквагідроксоформи Fe(II) та Fe(III) , гідроксил, кисень, окисневмісні сполуки карбону або аніони (Cl^- , SO_4^{2-}), які структуруються та перетворюються на Fe(II)-Fe(III) ШПГ. Подальший розвиток поверхневих структур пов'язаний з утворенням частинок феришпінелей, зокрема магнетиту. У той час як формування частинок кубічної форми внаслідок прямого росту кристалів відбувається за нестиснених умов при надлишку аніонів гідроксилу, що спостерігається при утворенні золів, частинки магнетиту, утворені на поверхні сталі, зазвичай мають сферичну форму й характеризуються коагуляційним типом структури. Коагуляція зародків магнетиту (феришпінелі) є результатом сумарної дії магнітних сил і сил Ван-дер-Ваальса та відбувається в умовах слабого відштовхування частинок. Зародкові частинки феришпінелей виникають в шарі Fe(II)-Fe(III) ШПГ, утворюють спочатку агрегати, а потім — частинки більшого розміру. Колоїдно-хімічний механізм їх утворення — контактно-рекристалізаційний [14], суть його полягає в акумуляції первинних частинок, зокрема магнетиту на поверхні частинок Fe(II)-Fe(III) ШПГ, де вони утворюють агрегати й рекристалізуються. Великі частинки магнетиту потрапляють у гель фази-прекурсора (Fe(II)-Fe(III) ШПГ) і зростають із залученням до своєї структури первинних частинок магнетиту, які їх оточують. При цьому росту маленьких частинок заважають великі частинки, що стає причиною утворення нових кластерів. При наданні магнітного поля зростає вплив магнітної взаємодії між частинками на поверхні сталі, внаслідок чого зростає їх агрегація (рис. 5). Водночас, при видаленні електрода з

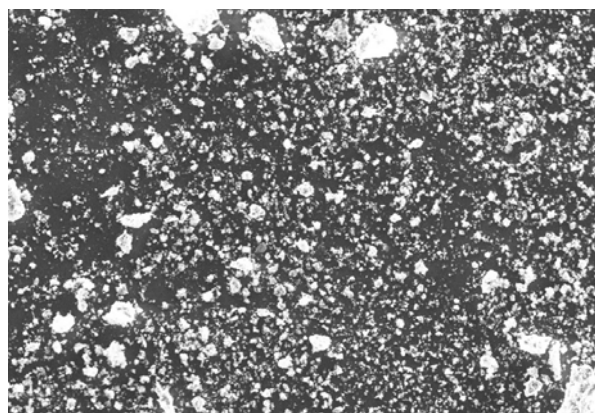
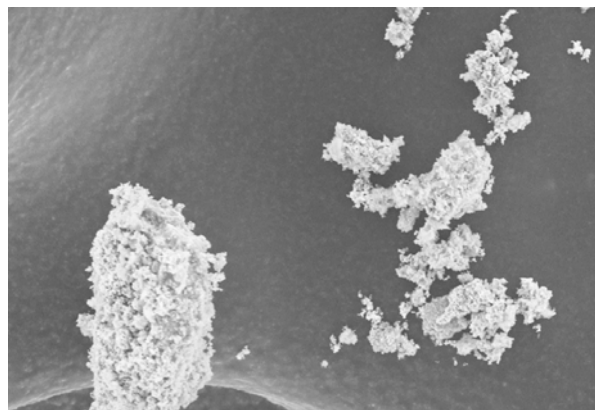
*a**b*

Рис. 5. СЕМ-зображення магнетиту, утвореного методом ротаційно-корозійного диспергування при наданні середнього магнітного поля: *a* — агрегати магнетиту на поверхні сталі; *b* — збільшене зображення агрегатів магнетиту

системи та його висушуванні крихкі контакти між частинками легко руйнуються під дією незначного механічного навантаження, внаслідок чого магнетит переходить у дисперсний стан.

Формування оксигідроксидів феруму в плівці приповерхневого шару пов'язане з виникненням градієнта концентрації між зоною реакції (плівка води, яка прилягає до поверхні електрода та залишається на ній при контакті електрода з повітрям в ході обертання) та об'ємом розчину. За таких умов первинними сполуками є міцели гідроксиду феруму (III), які перетворюються на феригідрит та Fe(II)-Fe(III) ШПГ. Імовірним механізмом формування мікророзмірних добре окристалізованих частинок гетиту $\gamma\text{-FeOOH}$ і лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ є процес розчинення-переосадження [15], або реконструктивного перетворення [16]. Перетворення Fe(II)-Fe(III) ШПГ у водних розчинах за таким механізмом відбувається у

дві стадії — окиснення Fe(II) в структурі Green Rust із частковим розчиненням (руйнуванням) його нанорозмірних частинок та вторинного осадження добре впорядкованих мікророзмірних частинок оксигідроксидів Fe(III), зокрема лепідокрокіту γ -FeOОН [17]. Подібний процес було досліджено у водному дисперсійному середовищі при умові окиснення частинок Fe(II)-Fe(III) ШПГ розчиненим киснем, що призвело до формування окристалізованих частинок гетиту γ -FeOОН [18]. Під дією середнього магнітного поля процес фазоутворення в ППШ змінюється, що веде до переосадження єдиної парамагнітної фази — лепідокрокіту. Немагнітна складова продуктів розчинення швидко коагулює та осаджується на дно кювети, при цьому процес переосадження окристалізованої фази гетиту значно уповільнюється.

Висновки

При формуванні дисперсних ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування процес фазоутворення проходить на поверхні сталевго електрода, в плівці його приповерхневого шару та в дисперсійному середовищі. Порівняння фазового складу мінеральних частинок, які сформувалися на поверхні сталі без впливу магнітних сил та при наданні магнітного поля показало їх ідентичність і належність до структури феришпінелі. Формування дисперсного магнетиту або феритів проходить внаслідок сумарної дії магнітних сил і сил Ван-дер-Ваальса та відбувається в умовах слабкого відштовхування частинок. Надання середнього магнітного поля

підсилює магнітну взаємодію між феримагнітними частинками, сприяє посиленню агрегації та запобігає їх самовільному переходу в дисперсійне середовище.

При ротаційно-корозійному диспергуванні в ППШ проходить розчинення нестійких сполук феригідриту та Fe(II)-Fe(III) ШПГ і подальше переосадження продуктів розчинення у фази лепідокрокіту та гетиту. При наданні середнього магнітного поля в плівці приповерхневого шару утворюється переважно парамагнітна фаза лепідокрокіту з домішкою нанорозмірного гетиту. Немагнітні частинки феригідриту, Fe(II)-Fe(III) ШПГ і гетиту коагулюють та осаджуються на дно кювети у формі слабо окристалізованого пухкого осаду.

Застосування середнього магнітного поля напруженістю < 2 кЕ при проведенні ротаційно-корозійного диспергування сприяє самовільній диференціації ферум-оксигенвмісних сполук за фазовим складом і магнітними властивостями, що є важливим для їх подальшого практичного використання. Феромагнітна фаза феришпінелі утворюється на поверхні сталевго електрода, парамагнітна фаза лепідокрокіту — в плівці його приповерхневого шару, немагнітні або слабомагнітні фази феригідриту, Fe(II)-Fe(III) ШПГ і гетиту коагулюють та осаджуються на дно кювети.

Подальші дослідження дисперсних ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування, будуть спрямовані на розроблення методик їх перенесення в органічне дисперсійне середовище та стабілізації частинок поверхнево-активними речовинами з формуванням ряду органо-золів функціонального призначення.

Список літератури

1. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. — К.: Наук. думка, 2010. — 312 с.
2. Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К. и др. Оксиды железа в нанокластерном состоянии. Методы синтеза, структура и свойства // Рос. нанотехнол. — 2007. — 2, № 5-6. — С. 73—84.
3. Магниточувствительные нанокмползиты: синтез, свойства, стратегии медико-биологического применения / П.П. Горбик, А.Л. Петрановская, М.П. Турелик [и др.] // Наноматериалы и нанокмползиты в медицине, биологии и экологии ; сост. П.П. Горбик, В.В. Туров. — К. : Наук. думка, 2011. — С. 188—309.
4. U. Schwertmann and R.M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, 2th, Compl. Rev. and Ext. Ed.. Wiley-VCH: Weinheim, 2000, p. 185.
5. T.M. Tillotson et al., "Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies," J. Non-Cryst. Solids, vol. 285, pp. 335—338, 2001.
6. S. Santra et al., "Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of non-ionic surfactants," Langmuir, vol. 17, pp. 2900—2906, 2001.
7. Долинский Г.А., Лавриненко Е.Н., Тодор И.Н. и др. Каталитическая активность наноразмерных феррошпінелей кобальта и меди в фосфолипидной модельной системе // Наноструктурное материаловед. — 2010. — № 1. — С. 59—68.
8. O.M. Lavrynenko, "Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron—carbon—water—oxygen systems," Nanostudio, no. 4, pp. 5—40, 2012.

9. Лавриненко О.М. Одержання композиційних структурованих систем на основі ферум-оксигенвмісних мінералів, їх структура та властивості: Автореф. дис. ... докт. хім. наук: спец. 02.00.11 Колоїдна хімія. — К., 2013. — 40 с.
10. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Ващенко А.А. и др. Адаптация традиционных физико-химических методов разделения для дисперсных фаз железо-кислородных соединений // Экотехнол. и ресурсосбер. — 2005. — № 6. — С. 36–42.
11. Стали и сплавы высоколегированные, коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные (деформируемые). Марки: ГОСТ 5632-61. — М.: Стандартгиз, 1962.
12. Горшков В.С., Тимошов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. — М.: Высш. шк., 1981. — 336 с.
13. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Локализация процессов образования наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ // Наносист., наноматер., нанотехнол. — 2005. — 3, вып. 2. — С. 513–520.
14. T. Sugimoto et al., “Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels,” J. Coll. Interf. Sci., vol. 74, no. 1, pp. 227–243, 1980.
15. Ph. Refait et al., “Formation of “ferric green rust” and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II–III) hydroxychloride green rust,” Corr. Sci., vol. 45, pp. 2435–2449, 2003.
16. E. Tronc et al., “Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption,” Langmuir, vol. 8, pp. 313–319, 1992.
17. R. Srinivasan et al., “Structural features in the formation of the green rust intermediate and $\gamma\text{-FeOOH}$,” Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., vol. 113, no. 1, pp. 97–105, 1996.
18. Ph. Refait et al., “Coprecipitation thermodynamics of iron(II–III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts,” Corros. Sci., vol. 45, pp. 659–676, 2003.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
23 грудня 2013 року